

(19) JAPAN PATENT OFFICE

(12) Japanese Patent Application Laid-Open Publication (A)

(11) Publication Number: 05-197151

(43) Date of Publication: August 6, 1993

(51) Int. Cl.	Ident. Mark	Office Ref.	FI
G03F 7/039	501		
G03F 7/004	501		
G03F 7/004	503		
G03F 7/028			

7352-4M

H01L 21/30 301 R

Request for Examination: Not filed. Number of Claims: 1

(21) Application number : 04-029045

(71) Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER  
CO., LTD.

11-24, Tsukiji-2 chome, Chuo-ku,  
Tokyo

(22) Date of filing:

21.01.1992

(72) Inventors: KAJITA TORU

C/O Japan Synthetic Rubber. 11-24,  
Tsukiji-2 chome, Chuo-ku, Tokyo

OTA TOSHIYUKI

11-24, Tsukiji-2 chome, Chuo-ku,  
Tokyo

ISAMOTO YOSHITSUGU

11-24, Tsukiji-2 chome, Chuo-ku,  
Tokyo

MIURA TAKAO

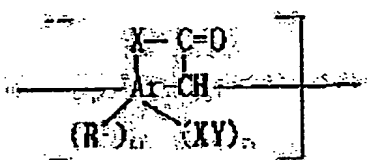
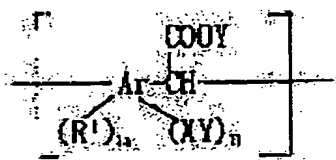
11-24, Tsukiji-2 chome, Chuo-ku,  
Tokyo

Patent Attorney

(74) Agent:

OOSHIMA MASATAKA

(54) RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION



**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To make it possible to stably perform fine processing and improve sensitivity, resolution, dry etching resistance, development property, film remaining property, adhesiveness, and heat resistance by containing a polymer having a specific repeating unit and a radiation-sensitive agent.

**CONSTITUTION:** A polymer having a repeating unit represented by the formula I and/or the formula II and a radiation-sensitive agent are contained. In the formula I, Ar expresses a 2 to 8-valent aromatic ring, X expresses oxygen atom, sulfur atom, or-NR<sub>2</sub>-, where R<sub>2</sub> expresses hydrogen atom, alkyl atom, or aryl group, R<sub>1</sub>

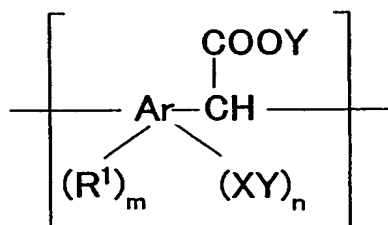
expresses alkyl group, Y expresses hydrogen atom or substituent releasable under the existence of acid, and (m), (n) express integers of 0-3. In the formula II, Ar, X, Y, R<sub>1</sub>, (m), and (n) have the same groups and integers as those shown in the formula I, and (p) is an integer of 0-2. A photo-acid generating agent generating acid via the irradiation with radioactive rays or a photo-crosslinking agent cross-linking a polymer is preferable for the radiation-sensitive agent.

**What is Claimed is:**

**Claim 1**

A radiation-sensitive resin composition comprising a polymer having a repeating unit represented by (A) a following structural formula (1):

(A) {Formula 1} ... (1)

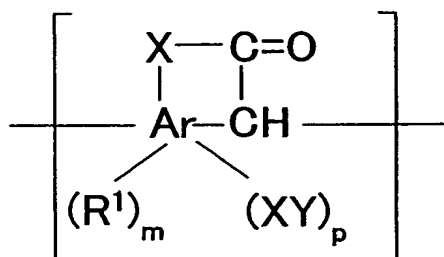


where Ar represents 2 to 8 valence aromatic cycle, X represents oxygen atom, sulfur atom, or -NR<sup>2</sup>- (however R<sup>2</sup> represents hydrogen atom, alkyl group or aryl group), R<sup>1</sup> represents alkyl group. Y represents a hydrogen atom or a substituent releasable under existence of an acid, m and n represent integer of 0 to 3;

and/or a following structural formula (2);

{Formula 1}

...(2)



here, Ar, X, Y, R<sup>1</sup> and m are equal to the groups and the integers represented in formula (1), and p is an integer of 0 to 2;

and (B) radiation-sensitive agent.

{Detailed Description of the Invention}

{0001}

{Industrial Application of the Invention}

The present invention relates to a radiation-sensitive resin composition. In detail, the present invention relates to a preferable radiation-sensitive resin composition which may be utilized in a super fine processing which utilizes a radioactive rays such as far ultra-violet rays, specially Excimer laser beams.

{0002}

{Related Art}

In the field of super fine processings such as those represented by manufacturing of Integrated Circuits, subject of processing has been increasingly miniaturized in the step for lithography in order to obtain even higher integration of the Integrated Circuits, thus requiring a technology which enables carrying out processing of 0.5 μm or smaller in a stable manner. Accordingly, for the resist used in fine patterning, it is also required to accurately form patterns in the size of 0.5 μm or smaller, however, it is extremely difficult to

form fine patterns in the scale of  $0.5\ \mu\text{m}$  or smaller using conventional visible lights (700 to 400 nm) or near ultra-violet rays (400 to 300 nm). For such reason, a lithography utilizing a radiation ray which has shorter wavelength (300nm or shorter) has been considered.

{0003}

Examples of such radiation rays include far ultraviolet rays such as bright line spectrum of mercury vapor lamps (254 nm), or KrF Excimer Lasers (248 nm), X rays, and charged particle beams, with special attention directed to a lithography utilizing Excimer Lasers. For this reason, resists used in lithography are also required to have property to form a fine pattern in the scale of  $0.5\ \mu\text{m}$  or smaller with having high light-sensitivity, and good characteristics such as development property (i.e., less scum, no development failure portions), film remaining property (no decrease under development), adhesiveness (no resist pattern peeling at the time of development), and heat resistance (do not affect property of the resist pattern under development). Moreover, dry-etching resistivity becomes a vital requirement for the property of the resist, as dry etching of the etching process is promoted.

{0004}

(Problem to be solved by the Invention)

An object of the present invention is to provide a novel radiation-sensitive resin composition. Another object of the present invention is to provide a suitable radiation-sensitive resin composition which enables fine processing in a stable manner, and having various properties namely high sensitivity to light, high resolution, high resistance to dry etching processing, high developing property, high film remaining property, high adhesiveness, and high heat resistance. A further object of the present invention and advantages will be understood by reading onto descriptions foregoing.

{0029}

The polymer (A) having group Z in the Y of the formula (1) above may be obtained for instance, by condensation reaction of the polymer obtained and a polymer having group Z under acid catalyst. The polymer (A) represented in the above formula (2) containing a repeating unit may be obtained by cyclization of the groups X and Y with the group COOY in the above Formula (1).

{0030}

For a radiation-sensitive agent which represents a component (B), a polymer which generates acid with irradiation of a radiation beam (hereinafter referred to as light-acid generator) or a compound obtained by decomposition with irradiation of a radiation beam and which cross links a polymer (hereinafter referred to as photo

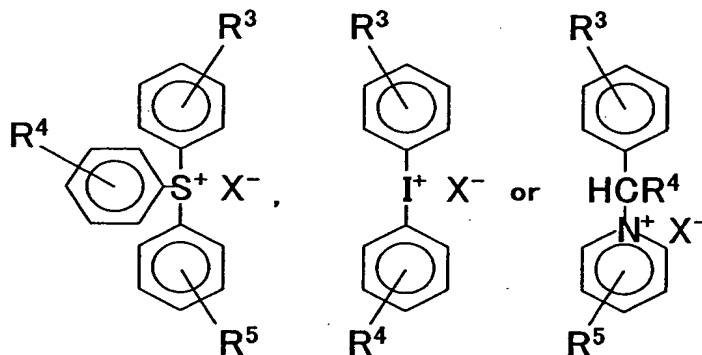
crosslinking agent) may preferably be used. Examples of the photo-acid generating agent include; onium salt, compound containing halogens, diazo ketone compound, sulfonic compound, sulfonic acid compound, nitrobenzyl compounds. More concretely, examples of such compounds include the following compounds.

{0031}

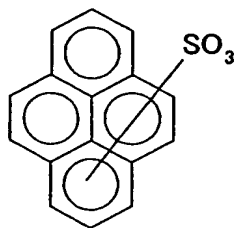
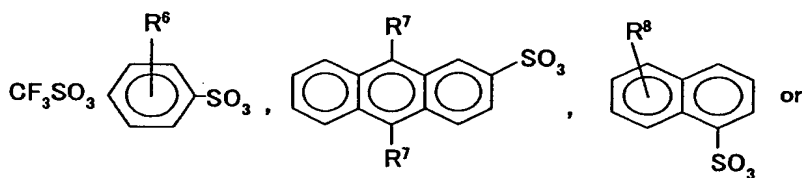
Examples of the Onium salt include: iodonium salt, sulphonium salt, phosphonium salt, diazonium salt, ammonium salt and the like. And preferably, a compound represented by the following structural formula:

{0032}

{Structural Formula 6}



here, X is  $\text{SbF}_6$ ,  $\text{AsF}_6$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{ClO}_4$ ,



$\text{R}_3$  to  $\text{R}_5$  are hydrogen atoms, amino groups, nitro groups, cyano groups, alkyl groups having carbon atoms of 1 to 4, or alkoxylic groups having carbon atoms of 1 to 4;  $\text{R}_6$  represents

hydrogen atoms, amino groups, anilino groups, alkyl groups having carbon atoms of 1 to 4, or alkoxy groups having carbon atoms of 1 to 4,  $R_7$  represents alkoxy groups having carbon atoms of 1 to 4;  $R_8$  represents hydrogen atoms, amino groups, anilino groups, alkyl groups having carbon atoms of 1 to 4, or alkoxy groups having carbon atoms of 1 to 4,

{0033}

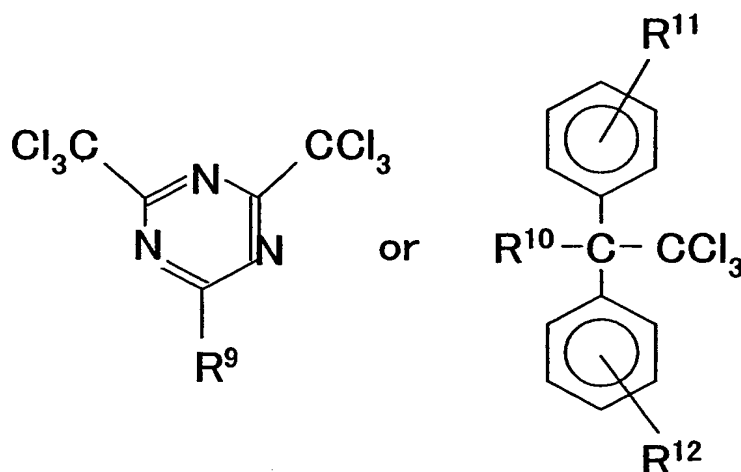
A polymer represented by the above, and specifically preferably triphenyl sulfonium hexafluoro antimonate, diphenyl iodonium triflate, diphenyl iodonium hexafluoro antimonate may be mentioned.

{0034}

Halogen containing compounds may be halo alkyl group containing carbons, hydrocarbon group compounds, halo alkyl group containing heterocyclic compounds. Preferably, a compound represented by the following structural formula:

{0035}

{Structural Formula 7}



here,  $R_9$  represents trichloromethyl groups, phenyl groups, methoxyphenyl groups, naphthyl groups or methonaphthyl groups;  $R_{10}$  to  $R_{12}$  may be the same or may be different, and represents hydrogen atoms, halogen atoms, methyl groups, methoxy groups or hydroxide groups.

{0036}

And Specifically preferably, 1,1-bis(4-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane, phenyl-bis(trichloromethyl)-s-triazine, naphthyl-bis(trichloromethyl)-s-triazine, and the

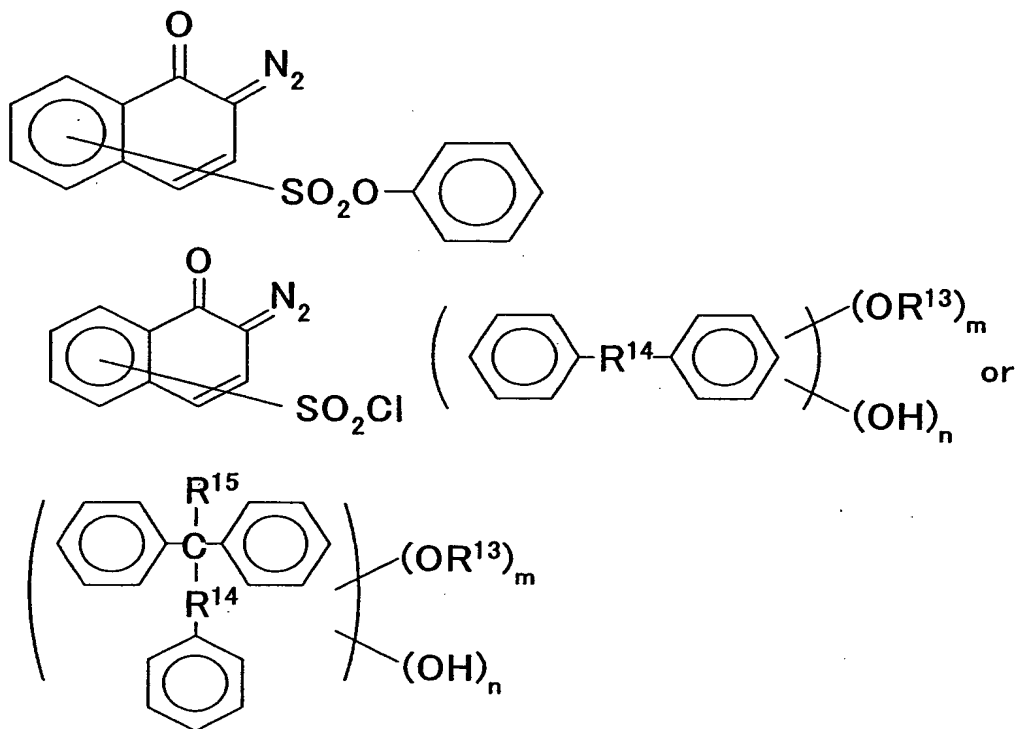
like.

{0037}

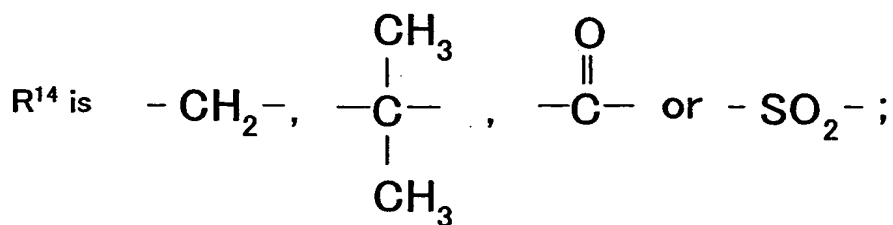
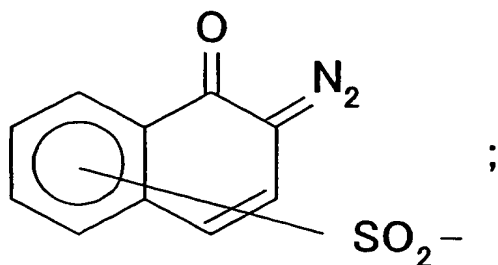
Diazo ketone compound: 1,3-diketo-2-diazocompound, diazo benzoquinone compound, diazo naphthoquinone compound, and the like. And Preferably the composition represented by the following structural formula:

{0038}

{Structural Formula 8}



here, R<sub>13</sub> is



$R_{15}$  is hydrogen atom or methyl groups;

$m$  is a number in the range of 1 to 6;  $n$  is 0, a number in the range of 1 to 5, however  $1 \leq m+n \leq 6$ ,

{0039}

And more preferably, 1,2-naphtoquinondiazido-4-sulfonyl chloride, 1,2-naphtoquinondiazido-4-sulfonic acid ester of the 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane, 1,2-naphtoquinonazido-4-sufonic acid ester of the 1,1-bis(3,5-dimethyl-2-hidroxyphenyl)-1-[4-(4-hydroxybenzyl)phenyl]ethane and the like may be mentioned.

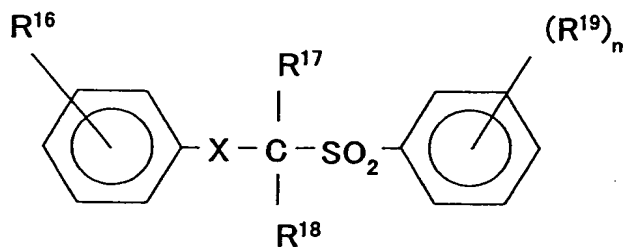
{0040}

For the sulfonic compound,  $\beta$ -ketosulfon,  $\beta$ -sulfonylsulfon and then like may be mentioned. And more preferably, the following structural formula shown below

{0041}

{Structural Formula 9}





here, X is  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$  or  $-\text{SO}_2-$ ;

R<sub>16</sub> to R<sub>19</sub> may be the same or may be different, and may be alkyl groups having carbon atoms of 1 to 4, or halogen atoms; n is a number in the range of 0 to 3,

{0042}

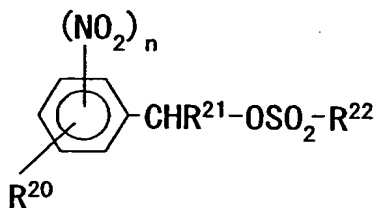
Specifically preferably, 50 may be 4-trisphenacyl sulfone, mesitylphenacyl sulfone, bis(phenylsulfonyl)methane and the like.

{0043}

Examples of the nitrobenzyl compound may include: nitrobenzyl sulfonate compound, dinitrobenzylsulfonate compound and the like. More preferably, the Structural Formula shown below;

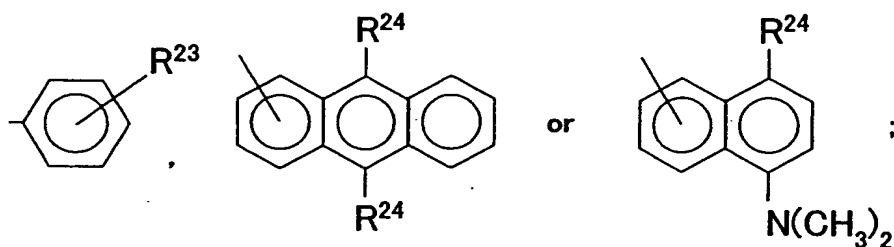
{0044}

{Structural Formula 10}



here, R<sub>20</sub> is an alkyl groups having carbon atoms in the number of 1 to 4; n is a number in the range of 1 to 3; R<sub>21</sub> is a hydrogen atoms or methyl groups;

R<sub>22</sub> is



$R^{23}$  is a hydrogen atom or alkyl groups having carbon atoms of 1 to 4;

$R^{24}$  is an alkoxy groups having carbon atoms of 1 to 4,

{0045}

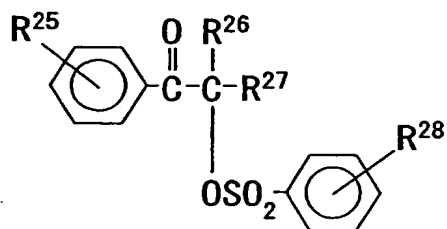
Specifically preferably a 2-nitrobenzyl tosylate, 2,4-dinitrobenzyl tosylate, 4-nitrobenzyl-9,10-dioxyanthracene-2-sulfonate, and the like.

{0046}

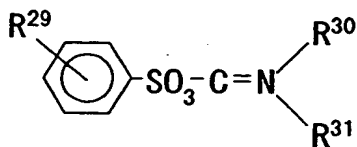
Examples of sulfonic acid compound may include: alkyl sulfonic acid ester, haloalkylsulfonic acid ester, allyl sulfonic acid ester, iminosulfonate and the like. Specifically, the below Structural Formula,

{0047}

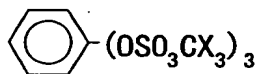
{Structural Formula 11}



where  $R^{25}$  and  $R^{26}$  may be the same or may be different, and represents hydrogen atoms or alkyl group having a carbon atoms of 1-4;  $R^{26}$  and  $R^{27}$  may be the same or may be different and may be an alkyl group having carbon atoms of 1 to 4, or an allyl group having carbon atoms of 6 to 20,



here,  $R_{29}$  may be a hydrogen atom or alkyl groups having carbon atoms of 1 to 4;  $R_{30}$  and  $R_{31}$  may be the same or may be different, and represents alkyl groups having carbon atoms of 1 to 4, or an allyl groups having carbon atoms of 6 to 20, or  $R_{30}$  and  $R_{31}$  may be bonded to each other and forms a cycle, or



here, X represents fluorine atom or chlorine atom,

{0048}

And specific preference to benzoin tosylate, tris triflate of the pyrogallol and the like. A positive type resist composition may be obtained when composition (A) and light-acid generating agent alone are used.

{0049}

An azido compound may be mentioned as the light crosslinking agent. More concretely, the following compounds may be mentioned for example.

{0050}

For azido compound: monoazido compound, bisazido compound, monosulfonylazido compound, and bissulfoniumazido compound. Preferably, 1-azidopyrene, p-azido benzophenone, 4'-methoxy-4-azidophenylamine, 4-azidobenzal-2'-methoxy acetophenone, 4-azido-4',-nitrophenylazobenzene, 4,4'-diazidobenzophenone, 4,4'-diazido stilbene, 4,4'-diazidochalkone, 4,4'-diazidodiphenylsulfone, 3,4'-diazidodiphenylsulfone, 3,3'-diazidodiphenylsulfone, 2,6-di(4'-azidobenzal)cyclohexane, 2,6-di(4'-azidobenzal)4-methyl cyclohexane, sulfonylazidobenzene, p-sulfonylazidotoluene, p-bis(sulfonyl azido)benzene, 4,4'-bis(sulfonyl azido)benzophenone, 2,2'-di(ethanol sulfonamide)-4,4'-diazidostylbene, 2-diethoxyethylsulfonamide-4,4'-diazidochalkone, and the like. When utilizing a light crosslinking agent, becomes a negative type resist composition.

{0051}

Of these radiation-sensitive agents, a photo-acid generating agent is preferred, and specifically, onium salt, diazo ketone compound is more preferred. The mixing ratio of the radiation-sensitive agent is, with respect to 100 parts by weight of the compound (A), preferably 1 to 100 parts by weight, and more preferably 3 to 50 parts by weight. If the amount of mixture is less than 1 part by weight, it becomes difficult to obtain sufficient pattern forming ability, and on the other hand, if the amount exceeds 100 parts by weight, scum tends to develop when formed as a pattern for a resist.

{0052}

The composition of the present invention may be blended with various additives such as dissolve prevention agent, dissolve promoting agent, acid crosslinking agent, and surface active agent and the like.

{0102}

{Effect of the Invention}

The radiation-sensitive resin composition of the present invention enables performing a fine processing in a stable manner, exhibits high sensitivity, high resolution and is suitable for a resist which exhibits high dry etching resistance, sufficient developing property, adhesiveness, heat resistance, and film remaining property. Moreover, the radiation-sensitive resin composition of the present invention may be used with X-rays represented by synchrotron radiation-rays, charged particle beams such as electron beams, other than by irradiation of far ultraviolet rays such as Excimer laser beams, hence it is advantageous as a resist to be used in the manufacturing of an Integrated Circuit which is expected to grow even smaller in scale.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-197151

(43)公開日 平成5年(1993)8月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1		
	7/004	5 0 1		
		5 0 3		
	7/028			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
			審査請求 未請求	請求項の数 1(全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-29045	(71)出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成4年(1992)1月21日	(72)発明者	梶田 徹 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者	大田 利幸 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者	勇元 喜次 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大島 正孝
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】特定の構造式で表わされる繰返し単位を有する重合体 および

(B)感放射線剤

を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

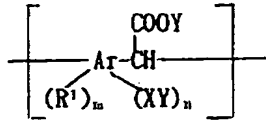
【効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、エキシマレーザーなどの遠紫外線以外にも、シンクロトロン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線といった、放射線のいずれにも対応できるので、今後さらに微細化が進行すると予想される集積回路製造用のレジストとして有利に使用できる。

【特許請求の範囲】

\*【化1】

【請求項1】 (A) 下記式(1)

\*



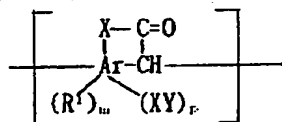
ここで、Arは2～8価の芳香環を示し、Xは酸素原子、硫黄原子または  
-NR<sup>2</sup>-を示し(但しR<sup>2</sup>は水素原子、アルキル基またはアリール基を  
表わす)、

R<sup>1</sup>はアルキル基を示し、Yは水素原子または酸の存在下で遊離しうる置換  
基を示し、

mおよびnは0～3の整数である、

および/または下記式(2)

※ ※【化2】



ここで、Ar、X、Y、R<sup>1</sup>およびmは式(1)に示した基および整数と同  
じであり、

pは0～2の整数である、

で表わされる繰返し単位を有する重合体 および

(B) 感放射線剤

を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物  
に関する。さらに詳しくは、特にエキシマレーザーなどの  
遠紫外線といった放射線を用いる超微細加工に有用な  
レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路の製造に代表される微細加工の  
分野においては、集積回路のより高い集積度を得るため  
に、リソグラフィにおける加工サイズの微細化がさら  
に進んでおり、近年では、0.5μm以下の微細加工を  
安定的に行うことのできる技術が必要とされている。そ  
のため、微細加工に用いられるレジストにおいても、  
0.5μm以下のパターンを精度良く形成することが必  
要であるが、従来の可視光線(700～400nm)また  
は近紫外線(400～300nm)を用いる方法で  
は、0.5μm以下の微細パターンを精度良く形成する  
ことは極めて困難である。それ故、波長の短い(300  
nm以下)放射線を利用したリソグラフィが検討され  
ている。

【0003】このような放射線としては、水銀灯の輝線  
スペクトル(254nm)、KrFエキシマレーザー  
(248nm)などに代表される遠紫外線や、X線、荷  
電粒子線などを挙げることができるが、これらのうち特  
に注目されているのがエキシマレーザーを使用したリソ  
グラフィである。このため、リソグラフィに使用さ  
れるレジストに関しても、エキシマレーザーにより0.  
5μm以下の微細パターンを高感度で、現像性(現像時  
のスカムや残像残りが無い)、残膜性(現像時膜減りし  
ない)、接着性(現像時にレジストパターンが剥がれな  
い)、耐熱性(熱によりレジストパターンが変化しな  
い)などに優れたレジストが必要とされている。さら  
に、集積回路の微細化にともなって、エッチング工程の  
ドライ化が進んでおり、レジストの耐ドライエッチング  
性は、重要な性能の要件となっている。

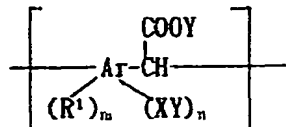
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は新規な  
感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の  
他の目的は、微細加工を安定的に行うことができ、高感  
度、高解像度で、耐ドライエッチング性、現像性、残膜  
性、接着性、耐熱性などの性能に優れたレジストとして  
好適な、感放射線性樹脂組成物を提供することにある。  
50 本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明

らかとなろう。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明\*



\*の上記目的および利点は、(A)下記式(1)

【0006】

【化3】

... (1)

ここで、Arは2~8価の芳香環を示し、Xは酸素原子、硫黄原子または-NR<sup>2</sup>-を示し(但しR<sup>2</sup>は水素原子、アルキル基またはアリール基を表わす)、

R<sup>1</sup>はアルキル基を示し、Yは水素原子または酸の存在下で遊離しうる置換基を示し、

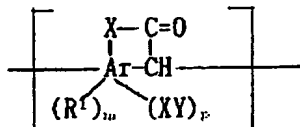
mおよびnは0~3の整数である、

【0007】および/または下記式(2)

※【化4】

【0008】

※



... (2)

ここで、Ar、X、Y、R<sup>1</sup>およびmは式(1)に示した基および整数と同じであり、

pは0~2の整数である、

【0009】で表わされる繰返し単位を有する重合体および(B)感放射線剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0010】本発明で用いられる(A)成分である重合体(以下、「重合体(A)」と称する)は、上記式

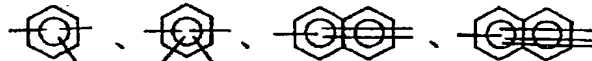
(1)および/または(2)で表わされる繰返し単位を★

30★含有する。

【0011】上記式(1)または(2)中のArの2~8価の芳香環の好ましい例としては、下記式

【0012】

【化5】



【0013】などが挙げられる。

【0014】上記式(1)または(2)中のR<sup>1</sup>におけるアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基などが挙げられる。好ましくはメチル基である。

【0015】上記式(1)または(2)中のR<sup>2</sup>におけるアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、ピレン基などが挙げられる。好ましくはフェニル基またはナフチル基である。R<sup>2</sup>におけるアルキル基の例としてはR<sup>1</sup>において挙げたものと同じものを挙げることができる。

【0016】上記式(1)中のYにおける酸の存在下で

遊離しうる置換基(以下、「Z基」と称する)の具体例としては、置換メチル基、1-置換エチル基、シリル基、ゲルミル基またはアルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0017】ここで、置換メチル基としては、例えばメトキシメチル基、メチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、ベンジルオキシメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、α-メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、トリフェ

ニルメチル基、ジフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、ピペロニル基などを、

【0018】1-置換エチル基としては1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基などを、シリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基などを、

【0019】ゲルミル基としてはトリメチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、*t*-ブチルジメチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基などを、アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基などを挙げることができる。

【0020】重合体(A)の分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定したポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」と称する)の値が好ましくは1,000~30,000、より好ましくは2,000~20,000である。Mwが1,000未満では耐熱性が低下する傾向があり、30,000を超えると、塗布し難い傾向にある。

【0021】本発明の重合体(A)を製造する方法としては、例えば下記式(3)



で表わされる芳香族化合物と2-オキソアセティックアシッド(CHO-COOH)を含むアルデヒド類を重縮合させることにより得られる。上記式(3)中のR<sup>1</sup>、m、Ar、X、Yおよびnは上記式(1)に示した基および整数と同じである。

【0022】これら式(3)で表わされる好ましい化合物としては、例えばベンゼン、トルエン、ナフタレン、ピレン、ジュレンなどの芳香族炭化水素；フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、ハイドロキノ、2-メチルハイドロキノ、カテコール、ピロガロール、フロログリシノールなどのフェノール誘導体；ヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシ安息香酸、トリヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシ安息香酸誘導体；アニリン、トルイジン、フェニレンジアミンなどの芳香族アミン誘導体などが挙げられる。上記式(3)で表わされる化合物は単独であるいは2種以上の混合物であってもよい。

【0023】本発明に用いられるアルデヒド類は2-オキソアセティックアシッドを含有するものである。2-オキソアセティックアシッド以外の他のアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセ

トアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 $\alpha$ -フェニルプロピルアルデヒド、 $\beta$ -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、フルフラールなどを挙げることができ、特にアセトアルデヒドとホルムアルデヒドを好適に用いることができる。

【0024】本発明で用いられるアルデヒド類は2-オキソアセティックアシッドを単独で用いてもよいし、前述した他のアルデヒド類と組み合わせて用いることもできる。2-オキソアセティックアシッドと他のアルデヒド類の使用割合(2-オキソアセティックアシッド/他のアルデヒド類)は、通常100/0~30/70(モル比)、好ましくは95/5~30/70(モル比)である。上記アルデヒド類の使用量は、式(3)で表わされる化合物1モルに対し、0.1~3モルが好ましく、より好ましくは0.3~1.5モルである。

【0025】式(3)で表わされる化合物とアルデヒド類との重縮合に用いられる触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸およびギ酸、シュウ酸、*p*-トルエンスルホン酸、酢酸などの有機酸からなる酸性触媒あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ性触媒を挙げることができる。

【0026】重縮合においては、反応媒質は特に限定しないが、例えば水が用いられる。重縮合に用いられる式(3)で表わされる化合物が水溶液に溶解せず、反応初期から不均一になる場合は、反応媒質として親水性溶媒を使用することもできる。これらの親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類が挙げられる。これらの反応媒質の使用量は、通常、反応原料100重量部当り、20~1,000重量部である。

【0027】重縮合の温度は、反応原料の反応性に応じて、適宜調整することができるが、通常10~200℃、好ましくは70~150℃である。なお、重縮合の方法としては、式(3)で表わされる化合物、アルデヒド類および触媒を一括して仕込む方法、式(3)で表わされる化合物、アルデヒド類および/または触媒などを反応の進行とともに加えていく方法、式(1)で表わされる繰返し単位を有する低分子量体を得たのち、アルデヒド類および/または触媒などを加える方法などを挙げることができる。

【0028】重縮合終了後、通常、系内に存在する未反



応原料、触媒および反応溶媒を除去するために、一般的に内温を130℃～230℃に上昇させ、減圧下、例えば20～50mmHg程度で揮発分を留去した後、重合体を回収する。また重合体が析出している場合は析出物を分離することによって回収することもできる。

【0029】上記式(1)中のYにおいて、Z基を有する重合体(A)は、例えば上記で得られた重合体とZ基を有する化合物を酸触媒下で縮合反応することにより得ることができる。上記式(2)で表わされる繰返し単位を含有する重合体(A)は、上記式(1)で表わされる繰返し単位を含有する重合体中のXY基とCOOY基を環化させることにより得ることができる。

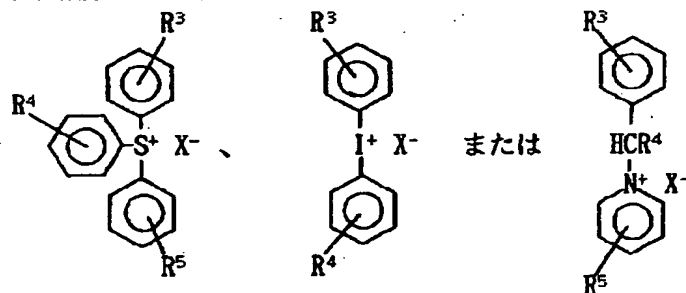
【0030】(B)成分である感放射線剤としては、放\*

\*射線照射により酸を発生する化合物(以下、「光酸発生剤」という)かあるいは放射線照射により分解し、重合体を架橋させる化合物(以下、「光架橋剤」という)が好ましく用いられる。光酸発生剤としてはオニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、ニトロベンジル化合物などが挙げられる。具体的には以下に示す化合物を例示することができる。

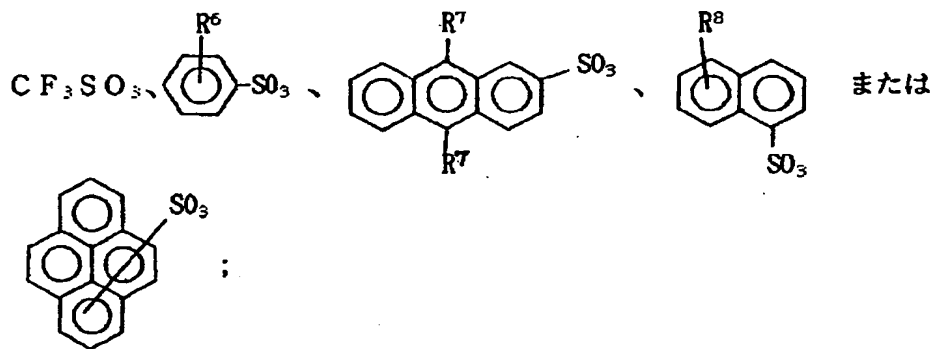
【0031】オニウム塩：ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。好ましくは、下記式

【0032】

【化6】



ここで、Xは、 $\text{SbF}_6$ 、 $\text{AsF}_6$ 、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{BF}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{ClO}_4$ 、



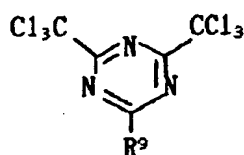
$\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は水素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基； $\text{R}^6$ は水素原子、アミノ基、アニリノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基； $\text{R}^7$ は炭素数1～4のアルコキシ基； $\text{R}^8$ は水素原子、アミノ基、アニリノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示す、

【0033】で表わされる化合物であり、特に好ましくは、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートなどである。

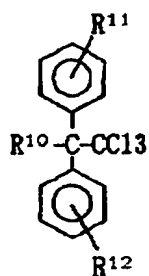
【0034】ハロゲン含有化合物：ハロアルキル基含有炭化水素系化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物などを挙げることができる。好ましくは、下記式

【0035】

【化7】



または



ここで、 $R^9$ はトリクロロメチル基、フェニル基、メトキシフェニル基、ナフチル基またはメトキシナフチル基； $R^{10} \sim R^{12}$ は、同一もしくは異なり、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基または水酸基を示す、

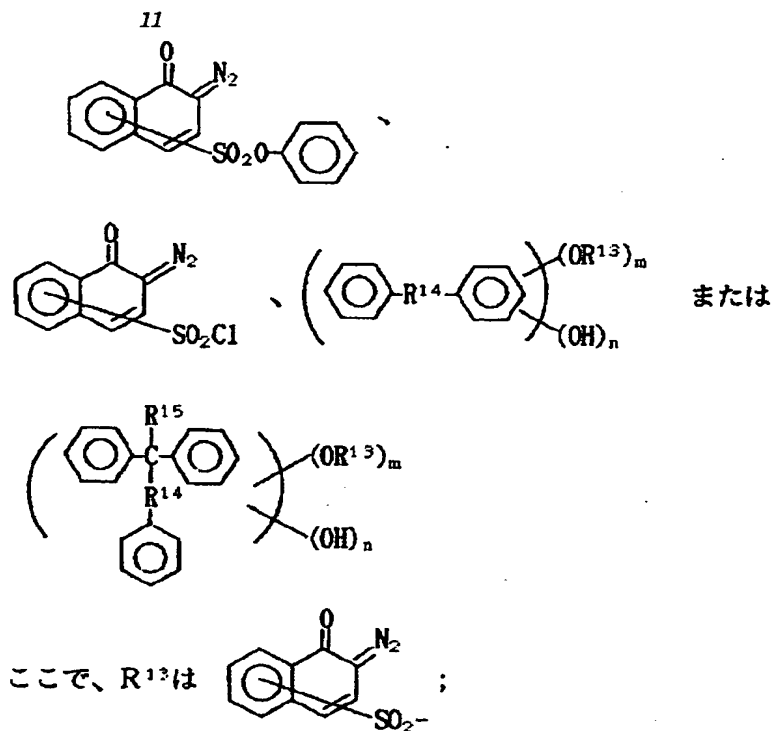
【0036】で表わされる化合物であり、特に好ましくは、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどである。

【0037】ジアゾケトン化合物：1,3-ジケト-2

-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノ化合物、ジアゾナフトキノ化合物などを挙げることができる。好ましくは、下記式

【0038】

【化8】



$R^{14}$ は  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$  または  $-\text{SO}_2-$  ;

$R^{15}$ は水素原子またはメチル基;

$m$ は1~6の数;  $n$ は0、1~5の数である、但し  $1 \leq m+n \leq 6$  である、

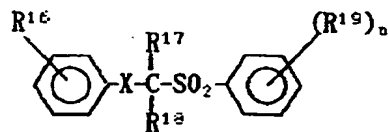
【0039】で表わされる化合物であり、特に好ましくは、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホンクロリド、2,3,4,4'-テトラヒドロベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1-ビス(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)-1-[4-(4-ヒドロキシベンジ

\*ル)フェニル]エタンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルなどである。

【0040】スルホン化合物:  $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホンシルスルホンなどを挙げることができる。好ましくは、下記式

【0041】

【化9】



ここで、 $X$ は  $-\text{C}(=\text{O})-$  または  $-\text{SO}_2-$  ;

$R^{16} \sim R^{19}$ は、同一もしくは異なり、炭素数1~4のアルキル基またはハロゲン原子;  $n$ は0~3の数である、

【0042】で表わされる化合物であり、特に好ましくは 50 は、4-トリスフェナシルスルホン、メチルフェナシ

13

14

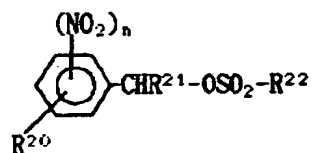
ルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタンなどである。

\*物などを挙げる事ができる。好ましくは、下記式

【0043】ニトロベンジル化合物：ニトロベンジルスルホネート化合物、ジニトロベンジルスルホネート化合物\*

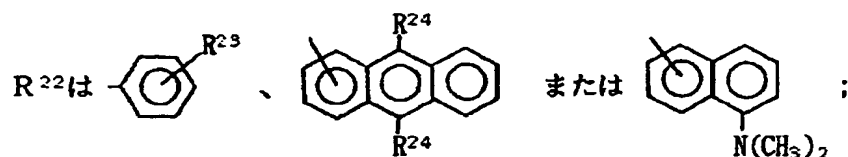
【0044】

【化10】



ここで、 $R^{20}$ は炭素数1～4のアルキル基； $n$ は1～3の数；

$R^{21}$ は水素原子またはメチル基；



$R^{23}$ は水素原子または炭素数1～4のアルキル基；

$R^{24}$ は炭素数1～4のアルコキシ基である、

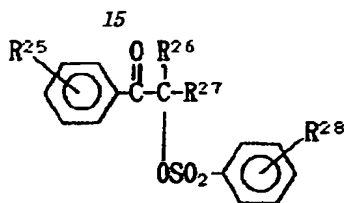
【0045】で表わされる化合物であり、特に好ましくは、2-ニトロベンジルトシレート、2,4-ジニトロベンジルトシレート、4-ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネートなどである。

【0046】スルホン酸化合物：アルキルスルホン酸エ

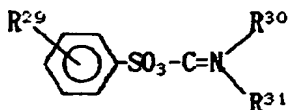
ステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホナートなどを挙げる事ができ、好ましくは、下記式

【0047】

【化11】

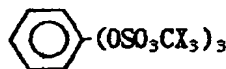


ここで、 $R^{25}$ および $R^{28}$ は、同一もしくは異なり、水素原子または炭素数1～4のアルキル基； $R^{26}$ および $R^{27}$ は、同一もしくは異なり、水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～20のアリール基である、



ここで、 $R^{29}$ は水素原子または炭素数1～4のアルキル基； $R^{30}$ および $R^{31}$ は、同一もしくは異なり、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であるか、または $R^{30}$ と $R^{31}$ は互いに結合して環を形成していてもよい、

または



ここで、Xはフッ素原子もしくは塩素原子である、

【0048】で表わされる化合物であり、特に好ましくは、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフレートなどである。重合体(A)と光酸発生剤のみを用いるとポジ型レジスト組成物になる。

【0049】光架橋剤としては、アジド化合物が挙げられる。具体的には以下に示す化合物を例示することができる。

【0050】アジド化合物：モノアジド化合物、ビスアジド化合物、モノスルホニルアジド化合物、ビススルホニルアジド化合物などを挙げることができる。好ましくは1-アジドピレン、p-アジドベンゾフェノン、4'-メトキシ-4-アジジフェニルアミン、4-アジドベンザル-2'-メトキシアセトフェノン、4-アジド-4'-ニトロフェニルアゾベンゼン、4,4'-ジアジドベンゾフェノン、4,4'-ジアジドベンゾメタン、4,4'-ジアジドスチルベン、4,4'-ジアジドカルコン、4,4'-ジアジジフェニルスルホン、3,4'-ジアジジフェニルスルホン、3,3'-ジアジジフェニルスルホン、2,6-ジ(4'-アジドベンザル)シクロヘキサン、2,6-ジ(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサン、スルホニルアジドベンゼン、p-スルホニルアジドトルエン、p-ビス(ス

ルホニルアジド)ベンゼン、4,4'-ビス(スルホニルアジド)ベンゾフェノン、2,2'-ジ(エタノールスルホンアミド)-4,4'-ジアジドスチルベン、2-ジエトキシエチルスルホンアミド-4,4'-ジアジドカルコンなどが挙げられる。光架橋剤を用いるとネガ型レジスト組成物になる。

【0051】これらの感放射線剤のうち、光酸発生剤が好ましく、特にオニウム塩、ジアゾケトン化合物などが好ましい。これらの感放射線剤の配合量は、上記重合体(A)100重量部に対し、好ましくは1～100重量部であり、より好ましくは3～50重量部である。1重量部未満では、十分なパターン形成能力が得られ難く、また100重量部をこえると、レジストとしてパターンを形成した際にスカムを生じやすくなる。

【0052】本発明の組成物は、さらに必要に応じて、溶解禁止剤、溶解促進剤、酸架橋剤、界面活性剤などの各種配合剤を配合することができる。

【0053】溶解禁止剤は、放射線照射前には重合体(A)のアルカリ性水溶液からなる現像液に対する溶解性を低下させ、放射線照射後、前記光酸発生剤により発生した酸により開裂し、レジストパターン形成時に使用するアルカリ性水溶液からなる現像液に対する溶解性を

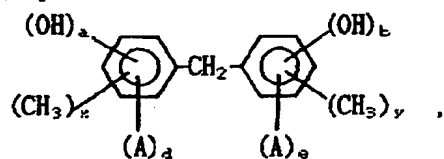
向上させる化合物である。溶解禁止剤としては、それ故、かかる性質を有する化合物であれば特に限定されず使用できるが、例えば下記式

【0055】

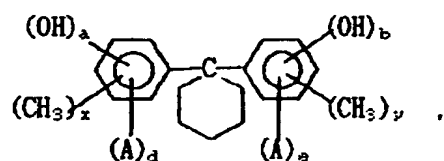
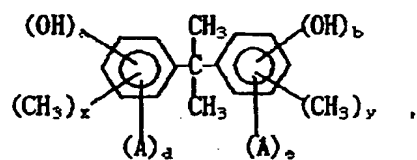
【化13】

【0054】

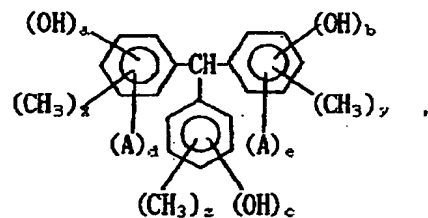
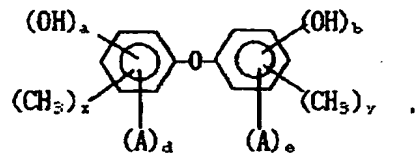
【化12】



10



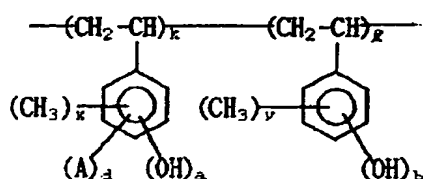
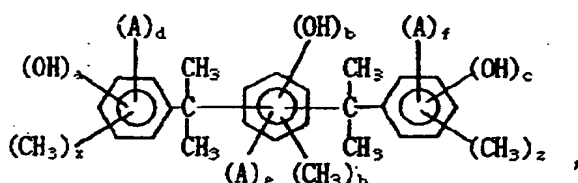
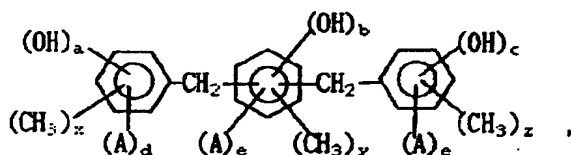
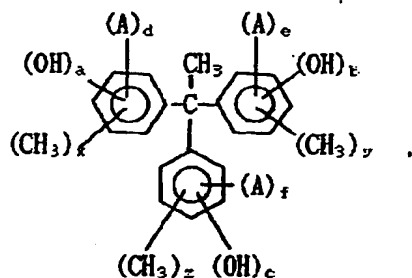
20



30

19

20



ここで、Aは $-\text{OR}^{32}$ 基、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{32}$ 基または $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{32}$ 基 ( $\text{R}^{32}$ は置換メチル基、1-置換エチル基、シリル基、ゲルミル基またはアルコキシカルボニル基)；a、b、c、d、eおよびfは各々0～3の数（但しd、eおよびfのいずれもが0のことはない）；x、yおよびzは各々0～3の数；kまたはlは $0 < \frac{k}{k+l} < 1.0$ を満たす数である、

【0056】で表わされる化合物または構造単位を有する重合体を挙げることができる。なお、上記式中 $\text{R}^{32}$ は、置換メチル基、1-置換エチル基、シリル基、ゲルミル基またはアルコキシカルボニル基であり、前記Z基の例示で述べた置換基を具体例として挙げることができる。

【0057】特に、ポジ型レジスト組成物を得るためには光酸発生剤と溶解禁止剤を配合することが好ましい。上記溶解禁止剤は、重合体(A)100重量部に対し、好ましくは100重量部以下、より好ましくは、10～50重量部で使用される。

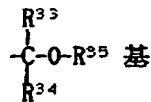
【0058】また、溶解促進剤は、重合体(A)のアル

カリ溶解性を促進するために配合されるものである。かかる性質を有する化合物または重合体であれば特に限定せずに使用できるが、例えばベンゼン環数2～6程度のフェノール化合物、またはMwが20,000以下のポリ(p-ヒドロキシスチレン)重合体が挙げられる。

溶解促進剤の配合量は、通常、重合体(A)100重量部当たり、50重量部以下である。

【0059】また、酸架橋剤は、前記光酸発生剤により発生した酸により、重合体(A)を架橋し、ネガ型レジストパターン形成時に使用するアルカリ水溶液に対する溶解性を低下させる化合物である。このような酸架橋剤

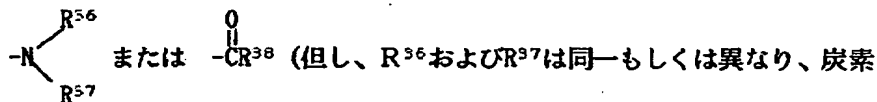
21  
 としては、例えばエポキシ基、  
 【0060】



\*【化14】

\*

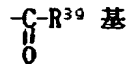
ここで、 $R^{33}$ および $R^{34}$ は同一もしくは異なり、水素原子またはメチル基；  
 $R^{35}$ は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アラルキル基、



素数1～4のアルキル基またはアリール基； $R^{36}$ と $R^{37}$ は互いに結合してそれ  
 らが結合している窒素原子と一緒に環を形成していてもよく、 $R^{38}$ は  
 炭素数1～4のアルキル基またはアリール基である)である、

【0061】

※ ※【化15】

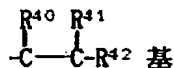


ここで、 $R^{39}$ は水素原子あるいはアルキル基である、

【0062】または  
 【0063】

★【化16】

★



ここで、 $R^{40}$ 、 $R^{41}$ および $R^{42}$ は同一もしくは異なり、水素原子またはアル  
 キル基である、

【0064】から選ばれた基を有する化合物が好まし  
 い。酸架橋剤の配合量は、通常、重合体(A)100重  
 量部当り、通常、100重量部以下である。

【0065】以上述べたように、光酸発生剤と溶解禁止  
 剤を用いるとポジ型レジスト組成物になり、酸発生剤と  
 酸架橋剤を用いるとネガ型レジスト組成物になる。

【0066】また界面活性剤は、組成物の塗布性や現像  
 性を改良するために配合されるものであり、このような  
 界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウ  
 リルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、  
 ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチ  
 レンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン  
 ニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウ  
 レート、ポリエチレングリコールジステアレート、エフ  
 トップEF301、EF303、EF352(商品名、  
 新秋田化成社製)、メガファックスF171、F17  
 2、F173(商品名、大日本インキ社製)、フロー

FFC430、FC431(商品名、住友スリーエム社  
 製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-38  
 2、SC-101、SC-102、SC-103、SC  
 -104、SC-105、SC-106(商品名、旭硝  
 子社製)、オルガノシロキサンポリマーKP341(商  
 品名、信越化学工業社製)、アクリル酸系またはメタク  
 リル酸系(共)重量体ポリフローNo.75、No.95  
 (商品名、共栄社油脂化学工業社製)などが挙げられ  
 る。

【0067】これらの界面活性剤の配合量は、組成物の  
 固形分100重量部当り、通常、2重量部以下である。  
 その他の添加剤としては、アゾ系化合物、アミン化合物  
 などからなるハレーション防止剤、増感剤、接着助剤、  
 保存安定剤、消泡剤などを挙げることができる。

【0068】本発明の組成物は、前述した重合体  
 (A)、感放射線剤および必要により配合される各種の  
 配合剤を、例えば固形分濃度が20～40重量%となる



ように溶剤に溶解させる。

【0069】この際に用いられる溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ペンタノン、ビルビン酸エチルなどを用いることができる。

【0070】また、これらの溶剤には、必要に応じてN-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶剤を添加することもできる。

【0071】本発明の組成物は、上記の溶液の形でシリコンウェハーなどの基板上に塗布し、乾燥することによってレジスト膜を形成する。この場合、基板上への塗布は、例えば本発明の組成物を固体分濃度が5～50重量%となるように前記の溶剤に溶解し、濾過した後、これを回転塗布、流し塗布、ロール塗布などにより塗布することによって行われる。

【0072】形成されたレジスト膜には、微細パターンを形成するために部分的に放射線が照射される。用いられる放射線には特に制限がなく、例えばエキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線が、使用される感放射線剤の種類に応じて用いられる。放射線量などの照射条件は、組成物の配合組成、各添加量の種類などに応じて適宜決定される。

【0073】本発明においては、組成物のみかけの感度を向上させるために、放射線照射後に加熱を行なうことが好適である。この加熱条件は、組成物の配合組成、各添加剤の種類などによって異なるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。

【0074】次いで行われる現像に使用される現像液としては、パターンを得るために、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどを溶解してなるアルカリ性水溶液などを使用することができる。

【0075】また上記現像液に水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類や界面活性剤を適量添加したアルカリ性水溶液を現像液として使用することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用いて現像を行った場合は、一般的には引き続き水でリンスを行う。

【0076】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって、何ら制約されるものではない。なお、実施例中のMwの測定およびレジストの評価は、以下の方法により行ったものである。

【0077】Mw：東ソー社製GPCカラム（G2000H<sub>XL</sub>2本、G3000H<sub>XL</sub>1本、G4000H<sub>XL</sub>1本）を用い、流量1.5ml/min、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により示差屈折検出器にて測定した。

【0078】最適照射量：2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて現像し、水でリンスし、乾燥してウェハー上にレジストパターンを形成させ、0.6μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の幅に形成するKr-Fエキシマレーザーの照射量（以下、これを「最適照射量」という）を求めた。照射装置はKr-Fエキシマレーザーを発するアドモンサイエンス社製「MBK-400TL-N」を用いた。

【0079】解像度：最適照射時間で照射した時に解像されている最小レジストパターンの寸法を測定した。

【0080】残膜率：最適照射時間における現像後のパターンの厚さを現像前のレジスト膜の厚さで割り、この値を100倍して%の単位をつけて表わした。

【0081】現像性：未照射部のスカムや現像残りの程度、照射部の膨潤および蛇行を調べた。

【0082】耐熱性：クリーンオープン中にレジストパターンを形成したウェハーを入れて、150℃にてパターンが崩れない場合を良好とした。

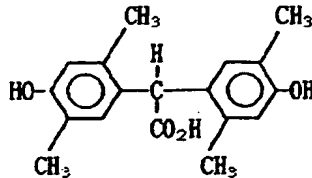
【0083】合成例1

フラスコに2,5-キシレノール122g(1.0モル)、2-オキソアセティックアシド1水和物36.8g(0.4モル)、濃塩酸50mlおよびメタノール200gを仕込み、還流下で4時間反応を行った。析出\*

\*した白色の化合物を濾過し、少量のトルエンで数回、大量の水で数回洗浄し、乾燥し、下記式(4)

【0084】

【化17】



... (4)

【0085】で示される化合物(以下、「化合物(a)」とする)95gを得た。

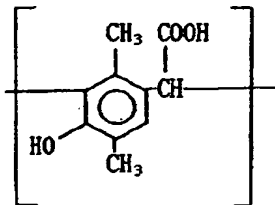
【0086】合成例2

フラスコに合成例1で得られた化合物(a)30g(0.1モル)、バラクレゾール10.8g(0.1モル)、37重量%ホルマリン8.2g(ホルムアルデヒド; 0.1モル)、ジオキサン5gおよび塩酸1mlを※

※仕込み、100℃にて2時間反応させた。反応後、反応物を50mlのアセトンにて希釈し、大量の水に注ぎ、重合体を析出させた。この重合体を濾過し、濾液がpH試験紙にて中性を示すまで水で数回洗浄し、乾燥して精製を行い、下記式(5)

【0087】

【化18】



... (5)

【0088】に示される構造単位を有する重合体を得た。得られた重合体のMwは2,300であった。この重合体を重合体(A1)とする。

【0089】合成例3

合成例2で得られた重合体(A1)20g、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン20.0gおよびパラトルエンスルホン酸0.5gをアセトン100mlに溶解し、10℃にて24時間反応を行った。反応後、炭酸水素ナトリウム水溶液を添加し中和した後、酢酸エチルにて生成物を抽出し、水洗し、減圧下にて未反応物を除去した。次いでジオキサンに溶解した後、大量の水により生成物を再沈し、濾別し、水洗し、乾燥し、フェノール性水酸基およびカルボキシ基をテトラヒドロピラニル化した重合体を得た。この重合体を重合体(A2)とする。<sup>1</sup>H-NMRによる分析からフェノール性水酸基およびカルボキシ基のテトラヒドロピラニル化率はほぼ100%であった。重合体(A2)のMwは2,700であった。

【0090】合成例4

化合物(a)30g(0.1モル)、パラ-t-ブチル

フェノール15.0g(0.1モル)、37重量%ホルマリン9.5g(ホルムアルデヒド; 0.12モル)、ジオキサン5gおよび塩酸1mlを仕込み、100℃にて3時間反応を行った以外は合成例3と同様にして上記式(5)に示される構造単位を有する重合体を得た。得られた重合体のMwは3,500であった。この重合体を重合体(A3)とする。

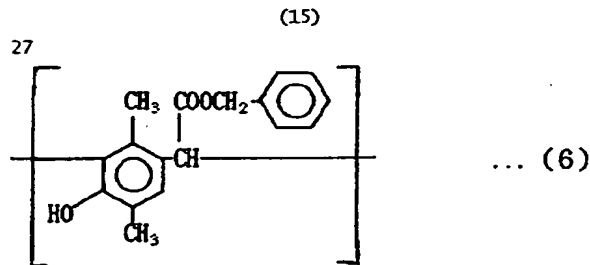
【0091】合成例5

合成例4で得られた重合体(A3)20g、塩化ベンジル10.0gおよび炭酸カリウム13.8gをジメチルホルムアミド100ml中にて100℃で8時間反応を行った。反応後、稀酸水溶液に注ぎ、過剰の炭酸カリウムを中和した後、酢酸エチルにて抽出し、水洗を数回行ったのち、酢酸エチルを留去した。

【0092】次いで、残渣をアセトン100mlに溶解し、1lの水に注ぎ、重合体を析出させた。析出した重合体を濾別し、水洗し、乾燥し、下記式(6)

【0093】

【化19】



【0094】に示される構造単位を有する重合体を得た。この重合体を重合体(A4)とする。得られた重合体(A4)のMwは4,000であった。

【0095】樹脂(B1)および(B2)

樹脂(B1)はMwが7,200のポリ(p-ヒドロキシスチレン)であり、樹脂(B2)は樹脂(B1)のフェノール性水酸基を65%トリメチルシリル化した樹脂である。

【0096】実施例1

樹脂(A1)100重量部、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート2重量部および溶解禁止剤として樹脂(B2)50重量部を3-メトキシプロピオン酸メチル411重量部に溶解したのち、0.2μmのメンブランフィルターで濾過し、レジスト溶液を得た。

【0097】上記レジスト溶液をシリコンウェハー上にスピナーで塗布したのち、100℃で100秒間ブレベークし、膜厚1.0μmのレジスト膜を形成した。上記レジスト膜にパターンを密着させて、Kr-Fエキシマレーザーを照射したのち、110℃で90秒間照射後ベークを行った。次に2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に23℃で1分間浸漬して現像し、水で30秒間リンスした。その結果、最適照射量は90mJ/cm<sup>2</sup>、解像度は0.30μmであり、良好な形状の0.3μmのライン・アンド・スペースボジ型パターンが得られた。また、現像性は良好であり、未放射線照射部の残膜率は86%であり、耐熱性は良好であった。

【0098】実施例2

樹脂(A2)100重量部、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート3重量部を3-エトキシプロピオン酸エチル278重量部に溶解し、濾過し、レジスト溶液を得た。得られたレジスト溶液を用いて、実施例1と同様に塗布、ブレベーク、放射線照射、照射後ベーク、現像およびリンスを行った。その結果、最適照射量は100mJ/cm<sup>2</sup>、解像度は0.30μmであり、良好な形状の0.30μmのライン・アンド・スペースボジ型パターンが得られた。また、現像性は良好であり、未放射線照射部の残膜率は98%であり、耐熱性は良好であった。

【0099】実施例3

樹脂(A3)100重量部、光酸発生剤としてジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート5重量部およ

び酸架橋剤としてヘキサメトキシメチルメラミン40重量部をビルビン酸エチル392重量部に溶解し、濾過し、レジスト溶液を得た。得られたレジスト溶液を用いて実施例1と同様に塗布、ブレベーク、放射線照射、照射後ベーク、現像およびリンスを行った。その結果、最適照射量は120mJ/cm<sup>2</sup>、解像度は0.34μmであり、良好な形状の0.34μmのライン・アンド・スペースネガ型パターンが得られた。また、現像性は良好であり、未放射線照射部の残膜率は97%であり、耐熱性は良好であった。

【0100】実施例4

樹脂(A4)100重量部、光酸発生剤として2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル(平均エステル化率75%)5重量部を2-ヒドロキシプロピオン酸エチル284重量部に溶解し、濾過し、レジスト溶液を得た。得られたレジスト溶液を用いて実施例1と同様に塗布、ブレベーク、放射線照射、照射後ベーク、現像およびリンスを行った。その結果、最適照射量は65mJ/cm<sup>2</sup>、解像度は0.30μmであり、良好な形状の0.30μmのライン・アンド・スペースボジ型パターンが得られた。また、現像性は良好であり、未放射線照射部の残膜率は96%であり、耐熱性は良好であった。

【0101】実施例5

樹脂(A2)100重量部、溶解促進剤として樹脂(B1)10重量部、光酸発生剤として1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル(平均エステル化率70%)5重量部を2-エトキシエチルアセテート311重量部に溶解し、濾過し、レジスト溶液を得た。得られたレジスト溶液を用いて実施例1と同様に塗布、ブレベーク、放射線照射、照射後ベーク、現像およびリンスを行った。その結果、最適照射量は100mJ/cm<sup>2</sup>、解像度は0.30μmであり、良好な形状の0.30μmのライン・アンド・スペースボジ型パターンが得られた。また、現像性は良好であり、未放射線照射部の残膜率は96%であり、耐熱性は良好であった。

【0102】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、微細加工を安定的にでき、高感度、高解像度で、耐ドライエッチング性、現像性、接着性、耐熱性、残膜性などの性能に優れたレジスト組成物として好適である。また、本

発明の感放射線性樹脂組成物は、エキシマレーザーなどの遠紫外線以外にもシンクロトン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線といった放射線のいずれにも対\*

\* 応できるので、今後さらに微細化が進行すると予想される集積回路製造用のレジストとして有利に使用できる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 5			
H 0 1 L 21/027				

(72)発明者 三浦 孝夫  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内